

First Hit

Cher 10817



Generate Collection

Print

L8: Entry 10 of 12

File: DWPI

Feb 26, 2003

DERWENT-ACC-NO: 2003-394264

DERWENT-WEEK: 200338

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Modified superfine zinc oxide and its preparation

INVENTOR: GUO, J; LUO, T ; ZHAO, Y

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

LUO T

LUOTI

PRIORITY-DATA: 2002CN-0100826 (January 30, 2002)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



CN 1398923 A

February 26, 2003

000

C09C001/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

CN 1398923A

January 30, 2002

2002CN-0100826

INT-CL (IPC): C01 G 9/02; C04 B 35/453; C04 B 35/632; C08 K 3/22; C09 C 1/04

ABSTRACTED-PUB-NO: CN 1398923A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The present invention belongs to the field of nanometer material production technology. Modified nanometer and sub-nanometer class superfine zinc oxide powder is produced with zinc oxide in the ammonia distillation process through adding surface modifier, or super-dispersing polymer, or amphoteric structure coupling agent or other modifying solvent, and using the proper modifying process specification and method. The present invention utilizes the space steric effect to control the particles size and obtain the modified superfine zinc oxide with high dispersivity and powerful functions. The modified superfine zinc oxide powder may be used widely in rubber, ceramic, textile and daily-use chemical industries.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MODIFIED SUPERFINE ZINC OXIDE PREPARATION

DERWENT-CLASS: A60 E32 F06 L02

h e b b g e e e f c e e

e ge

CPI-CODES: A08-C02; E35-C; F03-C; L02-A02; L02-G12;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-104961

h e b b g e e e f c e e

e ge

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 1/04

C01G 9/02 C04B 35/453

C04B 35/632 C08K 3/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02100826.4

[43] 公开日 2003年2月26日

[11] 公开号 CN 1398923A

[22] 申请日 2002.1.30 [21] 申请号 02100826.4

[71] 申请人 骆天荣

地址 030001 山西省太原市文源巷34号山西
丰海纳米科技有限公司

[72] 发明人 骆天荣 赵永红 郭建平 乔爱平
蒋素萍

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所(有限公
司)

代理人 张志祥 傅 权

权利要求书5页 说明书13页 附图1页

[54] 发明名称 改性的超细氧化锌及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了改性的纳米级的和亚微米级的超细氧化锌及其制备方法,属纳米材料生产技术领域,改性的超细氧化锌是在碱法生产的蒸氨过程中或/和制得氧化锌之后添加入或表面改性剂、或新型聚合物超分散剂、或具有两性结构的偶联剂等改性溶剂,以及采用适用的改性工艺操作规程与方法,获得改性的超细氧化锌,本方法利用表面活性剂的空间位阻效应,有效地控制氧化锌的粒径,从而获得分散性好、功能性强的改性超细氧化锌,制备方法经济实用且操作容易,改性的超细氧化锌粉体可广泛用于橡胶、陶瓷、纺织及日用化工等行业。

ISSN 1008-4274

1、改性的超细氧化锌，是纳米和亚微米级的改性超细氧化锌，在碱法制备超细氧化锌的工艺操作之蒸氨过程中或/和在制得超细氧化锌之后，添加改性溶剂，采用适宜的制备工艺方法，对超细氧化锌进行改性制备，以获得高性能、多功能的改变了性能的纳米和亚微米级超细氧化锌。特征在于：在改性制备过程中所添加的改性溶剂或是表面活性剂、或是新型聚合物超分散剂、或是具有两性结构的偶联剂，各改性溶剂的添加剂量均为氧化锌含量的 0.1-20%（重量百分比）。

2、如权利要求 1 所述的改性的超细氧化锌，特征在于：在改性制备中所添加的改性溶剂是如下所列改性溶剂之一种或两种，且添加的一种改性溶剂之剂量或两种改性溶剂之合剂量均为氧化锌含量的 0.1-20%（重量百分比）；

a. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之表面活性剂是阴离子类表面活性剂与非离子类表面活性剂，其中阴离子类表面活性剂包括： C_{12-18} 的脂肪酸及其盐、烷基苯磺酸盐、烷基醚磷酸酯以及醇醚羧酸盐，非离子类表面活性剂包括：聚乙二醇（分子量 $M=200-20000$ ）、脂肪醇聚氧乙烯醚；

b. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之新型聚合物超分散剂是聚丙烯酸盐、水溶性和油性硅油；

c. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之具有两性结构的偶联剂是硅烷偶联剂、钛酸脂偶联剂、铝酸脂偶联剂，其中钛酸脂偶联剂包括有水溶性和油性钛酸脂偶联剂。

3、如权利要求 2 所述的改性的超细氧化锌，特征在于：

a. 所述的阴离子类表面活性剂之硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是

烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐(0.1-1mol/L)添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 0.5-15%(重量百分比),而硬脂酸(0.1-1mol/L)添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 1-15%(重量百分比);非离子类表面活性剂之聚乙二醇、或是脂肪醇聚氧乙烯醚(0.1-1mol/L)添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 1-15%(重量百分比);

b.所述的聚合物超分散剂的聚丙烯酸盐是其水溶剂,配制比例如下:
聚丙烯酸盐:水=1:10-100(重量比),且该添加剂之添加量为:锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20%(重量百分比),而水溶硅油按如下比例配成:水溶硅油:水=1:10-100(重量比),油溶硅油按如下比例配成:油溶硅油:乙醇=1:10-100(重量比);且此两种添加溶剂之添加量均为:锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20%(重量百分比);

c.所述的具有两性结构的偶联剂的钛酸脂偶联剂包括油溶性和水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂,其中水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是铝酸脂偶联剂按如下比例配成:水溶性钛酸脂、或水溶性铝酸脂、或水溶性硅烷:水=1:1-20(重量比),且所添加溶剂之添加量可为:锌氨络合液中氧化锌含量的 2-20%(重量百分比);而油溶性钛酸脂按如下比例配成:油溶性钛酸脂:乙醇=1:1-20(重量比),且该添加溶剂之添加量为:锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20%(重量百分比)。

4、改性的超细氧化锌的制备方法,是纳米和亚微米级的改性超细氧化锌的制备方法,在碱法制备超细氧化锌的工艺操作之蒸氨过程中或/和在制备成超细氧化锌之后添加入改性溶剂,采用本制备方法使超细氧化锌改变其性能,提高或增强其功能,特征在于:所述的制备方法中所用添加的改性溶剂或是表面活性剂、或是新型聚合物超分散剂、或是具有两性结构的

偶联剂;

改性的超细氧化锌制备方法: 或为湿法制备、或为干法制备、或为湿法与干法合用制备的操作规程和工艺方法, 其中:

a. 湿法制备改性的超细氧化锌的操作规程和工艺方法:

①首先把水溶性改性溶剂水溶化或先将油溶性改性溶剂溶于能溶于水的有机溶剂中, 备足待用;

②在碱法制备超细氧化锌工艺之蒸氨工艺中, 在蒸氨设备中之锌氨络合液里添加入改性溶剂, 添加量: 水溶性改性溶剂或油溶性改性剂均按锌氨络合液中氧化锌含量之 0.1-20% (重量百分比), 常温、常压下加入, 随后开始搅拌、升温、蒸氨, 当溶液中氨含量小于 5% (重量百分比) 时结束蒸氨, 再经后步的各工艺规程, 即得改性的超细氧化锌粉体, 取出检验并贮藏待用;

b. 干法制备改性的超细氧化锌的操作规程和工艺方法:

①首先把水溶性改性溶剂水溶化或先将油溶性改性溶剂溶于能溶于水的有机溶剂中, 备足待用;

②用碱法制备工艺制得的超细氧化锌粉体, 把该氧化锌干粉放于制备设备中, 开始搅拌、升温, 添加水溶性改性溶剂, 升温至 100-110℃, 添加完毕并恒温, 搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟, 添加量为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比), 或加入油溶性改性溶剂时, 须先把制备设备中干氧化锌粉体搅拌、升温并加入油溶性改性溶剂, 当加完改性剂后恒温, 搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟, 添加量为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比);

③将干法制得改性的超细氧化锌粉体取出检验并贮藏待用;

c. 湿法与干法合作制备改性的超细氧化锌的操作规程和工艺方法:

①首先把水溶性改性溶剂水溶化或先将油溶性改性溶剂溶于能溶于水

的有机溶剂中, 备足待用, 且需添加的改性溶剂之一种剂两次添加或两种剂分次合添加之总剂量均为氧化锌含量的 0.1-20%;

②在碱法制备超细氧化锌工艺之蒸氨中, 在蒸氨设备中之锌氨络合液按量添加入改性溶剂, 常温、常压下加入, 随后开始搅拌升温、蒸氨, 当溶液中氨含量小于 5%时结束蒸氨, 再经后步各工艺规程, 即得改性的超细氧化锌粉体, 之后再行干法改性制备;

③取湿法制备得的改性超细氧化锌粉体, 把该改性氧化锌干粉放于制备设备中, 开始搅拌、升温, 并加入水溶性改性溶剂, 当升温至 100-110℃, 恒温、搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟, 或加入油性改性溶剂时, 须先把制备设备中干氧化锌粉体搅拌、升温, 并加入油性改性溶剂, 当加完改性溶剂后恒温并搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟;

④将湿法与干法合用制备成的改性的超细氧化锌粉体取出检验并贮藏待用。

5、如权利要求 4 所述的改性的超细氧化锌的制备方法, 特征在于: 在改性制备中所添加的改性溶剂是如下所列改性溶剂之一种或两种, 且添加的一种改性溶剂之剂量或两种改性溶剂之合剂量均为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比);

a. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之表面活性剂是阴离子类表面活性剂与非离子类表面活性剂, 其中阴离子类表面活性剂包括: C_{12-18} 的脂肪酸及其盐、烷基苯磺酸盐、烷基醚磷酸脂以及醇醚羧酸盐, 非离子类表面活性剂包括: 聚乙二醇 (分子量 $M=200-20000$)、脂肪醇聚氧乙烯醚;

b. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之新型聚合物超分散剂是聚丙烯酸盐、水溶性和油溶性硅油;

c. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之具有两性结构的偶联剂是硅

烷偶联剂、钛酸脂偶联剂、铝酸脂偶联剂，其中钛酸脂偶联剂包括有水溶性和油溶性钛酸脂偶联剂。

6、如权利要求5所述的改性的超细氧化锌的制备方法，特征在于：

a. 所述的阴离子类表面活性剂之硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐(0.1-1mol/L)添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的0.5-15%(重量百分比)，而硬脂酸(0.1-1mol/L)添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的1-15%(重量百分比)；非离子类表面活性剂之聚乙二醇、或是脂肪醇聚乙烯醚(0.1-1mol/L)添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的1-15%(重量百分比)；

b. 所述的聚合物超分散剂的聚丙烯酸盐是其水溶剂，配制比例如下：聚丙烯酸盐：水=1：10-100(重量比)，且该添加剂之添加量为：锌氨络合液中氧化锌含量的1-20%(重量百分比)，而水溶硅油按如下比例配成：水溶硅油：水=1：10-100(重量比)，油溶硅油按如下比例配成：油溶硅油：乙醇=1：10-100(重量比)；且此两种添加溶剂之添加量均为：锌氨络合液中氧化锌含量的1-20%(重量百分比)；

c. 所述的具有两性结构的偶联剂的钛酸脂偶联剂包括油溶性和水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂，其中水溶性钛酸脂偶联剂、或水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂按如下比例配成：水溶性钛酸脂、或是水溶性铝酸脂、或水溶性硅烷：水=1：1-20(重量比)；且所添加溶剂之添加量可为：锌氨络合液中氧化锌含量的2-20%(重量百分比)；而油溶性钛酸脂按如下比例配成：油溶性钛酸脂：乙醇=1：1-20(重量比)，且该添加溶剂之添加量为：锌氨络合液中氧化锌含量的1-20%(重量百分比)。

改性的超细氧化锌及其制备方法

一、技术领域

本发明公开的纳米级和亚微米级改性的超细氧化锌及其制备方法,属纳米材料生产技术领域,其技术要点是采用一些改性溶剂对超细氧化锌进行改性制备,以获得高性能、高分散的改性的超细氧化锌,同时也推出了这种改性超细氧化锌的制备方法。

二、背景技术

超细氧化锌粉体是指粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体,它可广泛用于橡胶、陶瓷、纺织、日用化工等行业。随着粒径的减小,比表面积逐渐增大,逐步显示出常规粉体不具有的活性作用,特别是当粒径小于 100nm ,即形成纳米微粒时,由于量子尺寸效应,表面效应和小尺寸效应等使氧化锌具有常规材料所不具备的特性,如在光学、电学、生物和化学方面所具有的特性等。然而,由于超细粉体粒径小,比表面积和表面能都非常大,在使用时易发生团聚,而团聚的存在又将大大阻碍超细粉体性能的充分发挥,因此,研究超细粉体的分散性、稳定性将是进一步提高材料性能的前提和基础。此外,为了改进超细氧化锌在光学、电学、生物和化学方面的性能,往往对粉体表面予以修饰,主要在于使超细氧化锌粉体提高和稳定其分散性能,从而制备得功能性强的超细氧化锌粉体。本发明的技术内容就是在氨法制备超细氧化锌过程中或/和制备成超细氧化锌之后添加不同种类的表面改性溶剂,从而制得分散性好、相容性好、功能性强的超细氧化锌。选用不同的表面改性溶剂,不仅关系到氧化锌粉体的分散性,而且还关系到粉体改

性后的特性。见到的文献有德国专利：DE19907704，是关于粒径小于 10nm 的纳米氧化锌的制备，所用的工艺为水解法，同时添加表面改性溶剂，使纳米氧化锌能较好地分散在有机相或水相中；中国专利：95117887.3，名称：粒状高活性氧化锌。采用活性氧化锌并添加一定量表面改性溶剂，制备出在相关领域中分散性好的粒状高活性氧化锌；上述两篇专利与本发明的专利内容相比而言，第一，氧化锌的制备工艺不同；第二，添加表面改性溶剂和种类不同；第三，改性氧化锌粉体的制备方法不同。本文中所述的超细氧化锌的制备工艺为中国专利 ZL 98.1 16820.5，名称为《碱法生产活性氧化的工艺方法》，即氨法制备大比表面积超细氧化锌，由此可制得功能性更强的改性超细氧化锌粉体。

三、发明内容

本发明的想法是：利用具有特定结构的表面改性溶剂在氧化锌颗粒间产生的空间位阻作用，以及改变颗粒表面的电位而产生的静电排斥作用，达到分散氧化锌和提高氧化锌性能的目的。使用这些表面改性溶剂，不仅要起到分散氧化锌的作用，而且还要提高氧化锌在改性后的特性。

因此，本发明的目的是向社会提供关于改性的纳米级和亚微米级的超细氧化锌和其制备方法的专利技术。

本发明的技术内容首先是关于改性的超细氧化锌的技术方案，其次是关于超细氧化锌改性的制备方法技术方案，其中制备方法包括：湿法制备方法，干法制备方法和湿法与干法结合的制备方法。

本发明的技术方案具体内容如下：

这种改性的超细氧化锌，是改性的纳米级和亚微米级的超细氧化锌，在碱法制备超细氧化锌的工艺操作之蒸氨过程中或/和在制得超细氧化锌之后添加入改性溶剂，采用适宜的制备工艺方法，包括蒸氨之后的除杂、净

化、干燥、煅烧等工艺规程,对超细氧化锌进行改性制备,以获得高性能、多功能的改变了性能的超细氧化锌,其技术特点在于:在改性制备过程中所添加的改性溶剂或是表面活性剂、或是新型聚合物超分散剂、或是具有两性结构的偶联剂,各改性溶剂的添加剂量均为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比)。

如上所述的改性的超细氧化锌,详细的技术内容有:在改性制备中所添加的改性溶剂是如下所列改性溶剂之一或两种,且添加的一种改性溶剂之剂量或两种改性溶剂之合剂量均为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比); a. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之表面活性剂是阴离子类表面活性剂与非离子类表面活性剂,其中阴离子类表面活性剂是: C_{12-18} 的脂肪酸及其盐、烷基苯磺酸盐、烷基醚磷酸脂以及醇醚羧酸盐等,非离子类表面活性剂包括有聚乙二醇 (分子量 $M=200-20000$)、脂肪醇聚氧乙烯醚等; 其中 C_{12-18} 的脂肪酸是指其分子中含有 12 个至 18 个碳原子的各脂肪酸。文中的聚乙二醇包括分子量平均值 M 在 200-20000 的各聚乙二醇。 b. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之新型聚合物超分散剂是聚丙烯酸盐、水溶性和油溶性硅油等; c. 在改性制备过程中所添加的改性溶剂之具有两性结构的偶联剂是硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸脂偶联剂,其中钛酸酯偶联剂包括有水溶性和油溶性钛酸酯偶联剂等。

如上所述的改性的超细氧化锌,更详细的技术内容还有: a. 所述的阴离子类表面活性剂水溶的之硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐 (0.1mol/L) 添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 0.5-15% (重量百分比), 而水溶的硬脂酸 (0.1-1mol/L) 添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 1-15% (重量百分比); 非离子类表面活性剂之聚乙二醇、或是脂肪醇聚氧乙烯醚 (0.1-1mol/L) 添加量为锌氨络合液中氧化锌含量

的 1-15% (重量百分比); b. 所述的聚合物超分散剂的聚丙烯酸盐是其水溶剂, 配制比例如下: 聚丙烯酸盐: 水=1: 10-100(重量比), 且该添加剂之添加量为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20% (重量百分比), 而水溶硅油按如下比例配成: 水溶硅油: 水=1: 10-100(重量比), 油溶硅油按如下比例配成: 油溶硅油: 乙醇=1: 10-100(重量比), 且此两种添加溶剂之添加量均为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20% (重量百分比); c. 所述的具有两性结构的偶联剂的钛酸脂偶联剂包括油溶性和水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂, 其中水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂按如下比例配成: 水溶性钛酸脂、或是水溶性硅烷、或是水溶性铝酸脂: 水=1: 1-20 (重量比); 且所添加溶剂之添加量可为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 2-20% (重量百分比); 而油溶性钛酸脂按如下比例配成: 油溶性钛酸脂: 乙醇=1: 1-20 (重量比)。且该添加溶剂之添加量为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20% (重量百分比)。要指出的是上述水溶剂所用之水和油溶性所用之有机溶剂均应是纯净的。

关于改性的超细氧化锌的制备方法, 是改性的纳米级和亚微米级的超细氧化锌的制备方法, 在碱法制备超细氧化锌的工艺操作之蒸氨过程中或/和在制备得超细氧化锌之后添加入改性溶剂, 采用本制备方法使超细氧化锌改变其性能, 提高或增强其功能, 其中, 公知的工艺方法包括蒸氨的锌氨络合液是由氧化锌、碳酸铵、氨水按一定配比组成, 还有蒸氨、除杂、净化、干燥、煅烧等工艺规程。技术要点在于: 其一, 所述的制备方法中所用的添加的改性溶剂或是表面活性剂、或是新型聚合物超分散剂、或是具有两性结构的偶联剂; 其二, 改性的超细氧化锌制备方法: 或为湿法制备、或为干法制备、或为湿法与干法合用制备之操作规程和工艺方法, 其中: a.

湿法制备改性的超细氧化锌的操作规程和工艺方法：①首先把水溶性改性溶剂水溶化或先将油溶性改性溶剂溶于能溶于水的有机溶剂中，备足待用；②在碱法制备超细氧化锌工艺之蒸氨工艺中，在蒸氨设备中之锌氨络合液里添加入改性溶剂，添加量：水溶性改性溶剂或油溶性改性剂均按锌氨络合液中氧化锌含量之 0.1-20%（重量百分比），常温、常压下加入，随后开始搅拌、升温，当溶液中氨含量小于 5%（重量百分比）时结束蒸氨，再经后步各工艺规程，即得改性的超细氧化锌粉体，取出检验并贮藏待用。b. 干法制备改性的超细氧化锌的操作规程和工艺方法：①首先把水溶性改性溶剂水溶化或先将油溶性改性溶剂溶于能溶于水的有机溶剂中，备足待用；②用碱法制备工艺制得的超细氧化锌粉体，把该氧化锌干粉放于制备设备中，开始搅拌与升温并加入水溶性改性溶剂，升温至 100-110℃，添加完毕恒温，搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟，添加量为氧化锌含量的 0.1-20%（重量百分比）；或加入油溶性改性溶剂时，须先把制备设备中干氧化锌粉体搅拌与升温并加入油溶性改性溶剂，当加完改性剂后恒温并搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟，添加量为氧化锌含量的 0.1-20%（重量百分比）；③将干法制得改性的超细氧化锌粉体，取出检验并贮藏待用。c. 湿法与干法合用制备改性的超细氧化锌的操作规程和工艺方法：①首先把水溶性改性溶剂水溶化或先将油溶性改性溶剂溶于能溶于水的有机溶剂中，备足待用，且需添加的改性溶剂之一剂两次添加或两种剂分次合添加之总剂量均应为氧化锌含量的 0.1-20%；②在碱法制备超细氧化锌工艺之蒸氨工艺中，在蒸氨设备中之锌氨络合液按量添加入改性溶剂，常温、常压下加入，随后搅拌、升温、蒸氨，当溶液中氨含量小于 5%时结束蒸氨，再经后步各工艺规程，即得湿法改性的超细氧化锌粉体，之后再行干法改性制备；③取湿法制得的改性超细氧化锌粉体，把该改性的氧化锌干粉放于制备设备中，开始搅

拌、升温,并加入水溶性改性溶剂,当升温至 100-110℃,加完毕并恒温,搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟,或加入油溶性改性溶剂时,也须先把制备设备中干氧化锌粉体开始搅拌、升温加入油溶性改性溶剂,当加完改性溶剂后恒温,搅拌氧化锌粉体 30-60 分钟;④将湿法与干法合用制备成的改性的超细氧化锌粉体,取出检验并贮藏待用。

如上所述的改性的超细氧化锌的制备方法,详细的技术内容有:在改性制备中所添加的改性溶剂是如下所列改性剂之一或两种,且添加的一种改性溶剂之剂量或两种改性溶剂之合剂量均为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比);a.在改性制备过程中所添加的改性溶剂之表面活性剂是阴离子类表面活性剂与非离子类表面活性剂,其中阴离子类表面活性剂是: C_{12-18} 的脂肪酸及其盐、烷基苯磺酸盐、烷基醚磷酸脂以及醇醚羧酸盐等,非离子类表面活性剂包括有聚乙二醇 (分子量 $M=200-20000$)、脂肪醇聚氧乙烯醚等。其中 C_{12-18} 的脂肪酸是指其分子中含有 12 个至 18 个碳原子的各脂肪酸。文中的聚乙二醇包括分子量平均值 M 在 200 至 20000 的各聚乙二醇。b.在改性制备过程中所添加的改性溶剂之新型聚合物超分散剂是聚丙烯酸盐、水溶性和油性硅油等。c.在改性制备过程中所添加的改性溶剂之具有两性结构的偶联剂是硅烷偶联剂、钛酸脂偶联剂、铝酸脂偶联剂,其中钛酸脂偶联剂包括有水溶性和油性钛酸脂偶联剂等。

如上所述的改性的超细氧化锌的制备方法,更详细的技术内容还有: a.所述的阴离子类表面活性剂水溶的硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐 (0.1-1mol/L) 添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 0.5-15% (重量百分比),而水溶的硬脂酸 (0.1-1mol/L) 添加量为锌氨络合液中氧化锌含量的 1-15% (重量百分比),非离子类表面活性剂之聚乙二醇、或是脂肪醇聚氧乙烯醚 (0.1-1mol/L) 添加量为锌氨络合液中氧

化锌含量的 1-15% (重量百分比)。b. 所述的聚合物超分散剂的聚丙烯酸盐是其水溶剂, 配制比例如下: 聚丙烯酸盐: 水=1: 10-100(重量比), 且该添加剂之添加量为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20% (重量百分比); 而水溶硅油按如下比例配成: 水溶硅油: 水=1: 10-100(重量比), 油溶硅油按如下比例配成: 油溶硅油: 乙醇=1: 10-100(重量比); 且此两种添加剂之添加量均为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20% (重量百分比)。c. 所述的具有两性结构的偶联剂的钛酸脂偶联剂包括油溶性和水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂, 其中水溶性钛酸脂偶联剂、或是水溶性硅烷偶联剂、或是水溶性铝酸脂偶联剂按如下比例配成: 水溶性钛酸脂、或是水溶性硅烷、或是水溶性铝酸脂: 水=1: 1-20 (重量比), 且所添加溶剂之添加量可为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 2-20% (重量百分比); 而油溶性钛酸脂按如下比例配成: 油溶性钛酸脂: 乙醇=1: 1-20 (重量比), 且该添加剂之添加量为: 锌氨络合液中氧化锌含量的 1-20% (重量百分比)。如上所述, 配制上述各溶剂所用的水和有机溶剂均须是纯净的。

由上述方法添加不同的改性剂制备成的各种改性超细氧化锌, 经相关检验部门采用放大十万倍的 H-600 透射电子显微镜检测, 均已达到纳米和亚微米级。

本发明所述的改性纳米级和亚微米级超细氧化锌及其制备方法, 其优点很多。首先, 添加少量改性溶剂, 起到四两拨千斤之功效, 它利用这些改性溶剂的空间位阻效应和包覆作用, 有效控制氧化锌的粒径, 获得分散性好、功能性强的改进性能的超细氧化锌; 其次, 所用的改性制备方法, 或寄寓在蒸氨等碱法制备氧化锌工艺过程中, 或经干法简单操作而得改性产品之功效, 更有干湿法结合使用, 使改性的氧化锌性能更好, 所以这些改

性制备方法操作容易, 经济实用, 值得推广。所制得的纳米级的和亚微米级的改性超细氧化锌可广泛用到橡胶、陶瓷、纺织、日用化工等行业中。

四、附图说明

本发明的附图有 1 幅。

图 1 是改性的超细氧化锌的制备方法之工艺流程方框图;

在图 1 中: 1. 各种改性溶剂; 2. 湿法制备流程; 3. 锌氨络合液; 4. 蒸氨; 5. 除杂; 6. 净化; 7. 干燥; 8. 煅烧; 9. 用湿法制成的改性超细氧化锌; 10. 干法制备流程; 11. 氨法制成的超细氧化锌; 12. 搅拌; 13. 干法制备成的改性超细氧化锌; 14. 湿法与干法结合流程; 15. 湿法与干法结合制成的改性超细氧化锌。

五、具体实施方案

实施例 1

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法:

本例采用湿法制备改性的超细氧化锌: 用 C_{16-18} 硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐, 将它们配制成 0.1mol/L、或 0.5mol/L、或 0.8mol/L、或 1mol/L 的改性剂, 在蒸氨设备中的锌氨络合液添加入改性溶剂, 其含量为氧化锌含量的 0.5%、或 5%、或 15%、或 20% (重量百分比) 的硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是烷基醚磷酸脂, 或是醇醚羧酸盐, 添加改性溶剂并开始搅拌、升温, 当升温 80-90℃ 时恒温蒸氨, 当氨的含量小于 5% (重量百分比) 结束蒸氨, 后经沉淀、除杂、净化、干燥、煅烧后, 制得改性超细氧化锌粉体。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌:

该例添加有阴离子表面改性溶剂之 C_{16-18} 硬脂酸铵、或是烷基苯磺酸盐、或是烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐, 对超细氧化锌进行改性制备,

改性溶剂添加量为氧化锌含量的 0.5%、或 5%、或 15%、或 20% (重量百分比), 制得的改性超细氧化锌, 用 H-600 透射电子显微镜观察, 其分散性好。

实施例 2

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法:

本例采用湿法制备改性的超细氧化锌: 将聚乙二醇 ($M=400$) 或是脂肪醇聚氧乙烯醚溶于一定量的去离子水中, 配制成 0.2mol/L、或 0.5mol/L、0.7mol/L 的添加溶液。称取相对于锌氨络合液中氧化锌含量的 2%、或 4%、或 10%、或 18% (重量百分比) 的聚乙二醇溶液, 或是脂肪醇聚氧乙烯醚溶液添加到蒸氨设备里的锌氨络合液中, 其余制备步骤如同实施例 1, 得到改性超细氧化锌粉体。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌:

添加有非离子表面改性溶剂之聚乙二醇或脂肪醇聚氧乙烯醚, 对超细氧化锌进行改性制备, 改性溶剂添加量为氧化锌含量的 2%、或 4%、或 10%、或 18% (重量百分比), 制得的改性超细氧化锌, 用 H-600 透射电子显微镜观察, 分散性好。

实施例 3

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法:

本例采用湿法制备改性的超细氧化锌: 将水溶性的钛酸酯、或硅烷、或铝酸脂偶联剂溶于一定量的离子水中, 配制比例按重量比: 钛酸脂 (或硅烷、或铝酸脂): 水=1: 10 (或 1: 1、或 1: 5、或 1: 20), 配制成一定浓度的钛酸酯 (或硅烷、或铝酸脂) 水溶剂。取相对于锌氨络合液中氧化锌含量的 0.1%、或 2%、或 6%、或 10%、或 20% (重量百分比) 的钛酸酯、或硅烷、或铝酸脂溶剂, 添加到蒸氨设备里的锌氨络合液中, 其余制备步骤同实施例 1, 得到改性超细氧化锌粉体。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌:

添加有偶联剂之水溶性的钛酸脂、或硅烷、或铝酸脂对超细氧化锌进行改性制备, 改性溶剂添加量为氧化锌含量的 0.1%、或 2%、或 6%、或 10%、或 20% (重量百分比), 制得的改性超细氧化锌, 结果表明: 分散性好。

实施例 4

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法:

本例采用湿法制备改性的超细氧化锌: 将聚丙烯酸盐或水溶性硅油按如下的比例: 聚丙烯酸盐 (或硅油): 水=1: 100 (或 1: 10、或 1: 30、或 1: 50、或 1: 80) (重量比) 溶于去离子水中。称取相对于锌氨络合液中氧化锌含量的 1%、或 4%、或 10%、或 20% (重量百分比) 的聚丙烯酸盐 (或硅油) 溶液, 添加到蒸氨设备里的锌氨络合液中, 其余制备步骤如同实施例 1, 得到改性超细氧化锌粉体。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌:

添加聚合物超分散剂之聚丙烯酸盐或硅油对超细氧化锌进行改性制备, 改性溶剂添加量为氧化锌含量的 1%、或 4%、或 10%、或 20% (重量百分比), 制得的改性超细氧化锌, 用 H-600 透射电子显微镜观察, 分散性好。

实施例 5

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法:

本例采用干法制备改性的超细氧化锌: 将制备成的超细氧化锌粉体置于制备设备中, 先取油溶性钛酸脂将其溶于一定量的乙醇溶剂中, 配制比例如下: 钛酸脂: 乙醇=1: 10 (或 1: 1、或 1: 5、或 1: 20) (重量比)。称取氧化锌粉体量的 2%、或 8%、或 14%、或 20% 的油溶性钛酸脂, 开始搅拌、升温, 并加入钛酸脂溶液至氧化锌粉体中, 控制温度在 80-90℃, 添加完毕并恒温, 保持搅拌 30 分钟, 这样就可以得到干法改性的超细氧化锌

粉体。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌：

添加有偶联剂之油溶性钛酸脂对超细氧化锌进行改性制备，改性溶剂添加量为氧化锌含量的 2%、或 8%、或 14%、或 20%（重量百分比），制得的改性超细氧化锌，试验结果表明：该粉体具有好的分散性能。

实施例 6

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法：

本例采用干法制备改性的超细氧化锌：将制成的超细氧化锌粉体置于制备设备中：先取 C_{12-16} 硬脂酸铵、或烷基苯磺酸盐、或是聚乙二醇、或是聚丙烯酸盐、或是水溶性钛酸脂、或是水溶性铝酸脂，将其溶于一定量的去离子水中。它们的配制方法如上述各例中所述的。称取氧化锌粉体含量的 0.1%、或 5%、或 10%、或 15%、或 19%（重量百分比）之配制好的添加溶剂，开始搅拌、升温，并向氧化锌干粉中加 C_{12-16} 硬脂酸铵溶液、或是烷基苯磺酸盐、或是聚乙二醇溶液、或是聚丙烯酸盐溶液、或是水溶性钛酸脂、或水溶性铝酸脂，控制温度在 105-110℃，添加完毕并恒温，保持搅拌 40 分钟，得到干法改性的超细氧化锌粉体。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌：

添加有 C_{12-16} 硬脂酸铵、或烷基苯磺酸盐、或是聚乙二醇、或是聚丙烯酸盐、或是水溶性钛酸脂、或是水溶性铝酸脂，对超细氧化锌进行改性制备，改性溶剂添加量为氧化锌含量的 0.1%、或 5%、或 10%、或 15%、或 19%（重量百分比），制得的改性超细氧化锌，结果表明：该粉体具有一定的分散性能。

实施例 7

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法：

本例采用湿法与干法相结合共同制备改性的超细氧化锌：同实施例 1.2.3.4., 分别得到湿法改性的超细氧化锌粉体。随后分别将上述改性粉体置于干法制备设备中, 先取烷基醚磷酸脂、或是醇醚羧酸盐、或是脂肪醇聚氧乙烯醚、或是水溶性硅油、或是水溶性钛酸脂、或是水溶性硅烷, 将其分别溶于一定量的去离子水中, 配制比例如下: 本例各改性溶剂: 水=1: 10 (或 1: 1、或 1: 5 或 1: 20) (重量比), 称取氧化锌含量的 1%、或 6%、或 11%、或 17% (重量百分比) 配制好的改性剂, 开始搅拌、升温, 可分别向湿法改性的氧化锌粉体加入上述改性溶剂, 升温至 100-110℃, 并恒温搅拌 50 分钟, 这样就可以分别得到湿法和干法共同改性的各种超细氧化锌粉体。要指出的是该例中湿干两法两次添加的改性溶剂之总剂量均应为氧化锌含量的 0.1-20% (重量百分比)。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌:

添加有烷基醚磷酸脂或是醇醚羧酸盐, 或是脂肪醇聚氧乙烯醚, 或是水溶性硅油, 或是水溶性钛酸脂、或是水溶性硅烷, 对超细氧化锌进行改性制备, 改性溶剂添加量为氧化锌量的 1%、或 6%、或 11%、或 17% (重量百分比), 制得的改性超细氧化锌, 结果表明: 分散性非常好。

实施例 8

①改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌之制备方法:

本例采用湿法与干法相结合共同制备改性的超细氧化锌: 同实施例 1.2.3.4., 分别得到湿法改性的超细氧化锌粉体。随后将上述粉体分别置于干法制备设备中, 先取油溶性硅油、或是油溶性钛酸脂, 将其溶于一定量的乙醇溶剂中。配制比例如下: 硅油 (或钛酸脂): 乙醇=1: 10 (或 1: 1、或 1: 5) (重量比), 改性溶剂添加量为氧化锌含量的 0.5%、或 7%、或 13%、或 19% (重量百分比), 搅拌并加入湿法制得的氧化锌粉体中, 在 80-

90℃下恒温并搅拌 60 分钟，其余步骤同实施例 5，可分别得到湿法和干法共同改性的各种超细氧化锌粉体。要指出的是该例中湿干两法两次添加的改性溶剂之总剂量均应为氧化锌含量的 0.1-20%（重量百分比）。

②改性的纳米级和亚微米级超细氧化锌：

添加有新型聚合物超分散剂之油溶性硅油、或是偶联剂之油溶性钛酸脂对超细氧化锌进行改性制备，改性溶剂添加量为氧化锌含量的 0.5%、或 7%、或 13%、或 19%（重量百分比），制得的改性超细氧化锌，结果表明：分散性非常好。

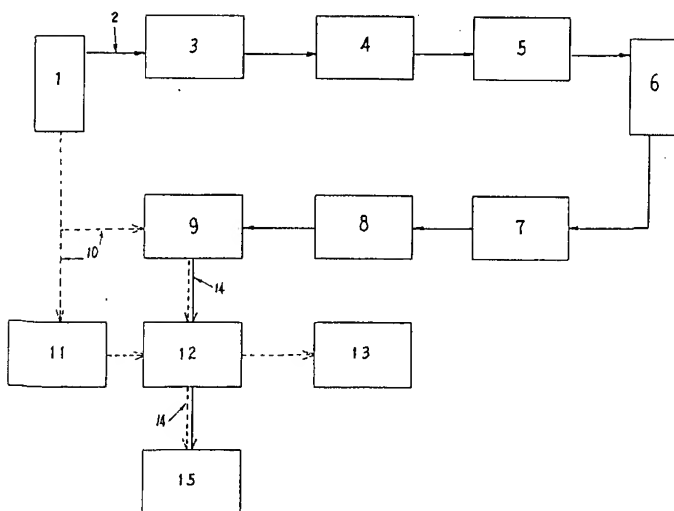


图 1